Nicht f. d. Austausch

# Der Zerfall von Jodwasserstoff und die Bildung von Bromwasserstoff unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
genehmigt
von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von
Hans Leichter
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Februar 1937
Tag der Promotion: 2. Juni 1937

Druck: Doktordruck — Graphisches Institut Paul Funk,
Berlin SW 68, Friedrichstr. 231.

N 20

Referenten: Prof. Dr. Paul Günther
Prof. Dr. Max Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.
Erschienen als Sonderdruck in der Zeitschrift für physikalische Chemie
Abt. B 34, 443–60, 1936

Dem Andenken meiner lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535702_0036

# Der Zerfall von Jodwasserstoff und die Bildung von Bromwasserstoff unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen

Die schon von GÖTZKY und GÜNTHER bei der Bestimmung der Röntgenempfindlichkeit des Chlorknallgases ausgesprochene Vermutung, daß die Röntgenreaktionen in Gasen praktisch ausschließlich durch die von der Strahlung erzeugten Ionen angeregt werden, wurde im Falle der Jodwasserstoffzersetzung bestätigt, wobei die den Chlorknallgasversuchen anhaftenden Unsicherheiten über die Kettenlängen fortfielen. Da das Anregungsvermögen von Ionen in gasförmigen Systemen häufig aus $\alpha$-Strahlenversuchen bekannt ist, läßt sich also die Röntgenempfindlichkeit solcher Systeme hieraus und aus den Ionisierungsarbeiten beim Ionisieren mit Röntgenstrahlen im voraus berechnen. Bei der Bestrahlung von Bromdampf und Wasserstoff mit Röntgenstrahlen entsteht Bromwasserstoff in einer Menge, die einer solchen Vorausberechnung entspricht. Die letztgenannte Reaktion stellt unter den angewandten Bedingungen einen Fall dar, bei dem eine qualitativ gleiche Reaktion nicht auch durch kurzwelliges Licht ausgelöst werden kann, was sonst meistens bei Röntgenreaktionen der Fall ist.

Die Primärreaktion in der photographischen Schicht (der Bromsilberzerfall) ist die bei weitem unempfindlichste der bisher näher untersuchten Röntgenreaktionen.

Im einzelnen ergab sich:

1. Um durch Röntgenstrahlen 1 Mol gasförmigen Jodwasserstoff zu zersetzen, müssen 93 kcal ($\pm 10\%$) Sekundärelektronenenergie erzeugt werden. Die Röntgenempfindlichkeit ist unabhängig vom Druck, wie es nach VANDAMME auch die $\alpha$-Strahlenempfindlichkeit ist.

2. Bei der Bestrahlung von Bromdampf und Wasserstoff mit Röntgenstrahlen wird Bromwasserstoff gebildet. Die Röntgenempfindlichkeit ist viel geringer als die bei der Zersetzung des $JH$ beobachtete und vom Druck des Bromdampfes abhängig, wie es nach LIND und LIVINGSTONE auch die $\alpha$-Strahlenempfindlichkeit ist.

Fast alle näher untersuchten Röntgenreaktionen sind Kettenreaktionen, weil bei diesen die chemische Ausbeute im Verhältnis zu den stets geringen absorbierten Energiemengen groß ist. Zu Schlüssen über den Elementarakt bei der Anregung durch Röntgenstrahlen ist dann die Kenntnis der Kettenlänge erforderlich, die oft nicht mit

der wünschenswerten Genauigkeit zu ermitteln ist. Zum Studium des Anregungsmechanismus erschien daher die Untersuchung einer sicher kettenlosen und in ihrem gesamten kinetischen Verhalten gut bekannte Reaktion zweckmäßig. Beim Zerfall des Jodwasserstoffes besteht noch ein besonderer Vorteil darin, daß die geringen Umsätze hier leicht zu bestimmen sind. Auch liegen beim Jodwasserstoff die in Verbindung mit der Röntgenempfindlichkeit interessierenden Feststellungen auf anderen Gebieten vor.

Durch neuere Arbeiten[1]) ist ein Zusammenhang zwischen der Röntgenempfindlichkeit eines chemischen Systems und seiner Empfindlichkeit gegen $\alpha$-Strahlen hergestellt. Die $\alpha$-Strahlenempfindlichkeit von Jodwasserstoff ist nun durch eine Arbeit von VANDAMME[2]) bekannt, und so konnte ein Vergleich mit der Röntgenempfindlichkeit aufschlußreich werden. Der bisher einzige einem solchen Vergleich zugängliche Fall der Chlorwasserstoffbildung ist mit der Unsicherheit von Kettenlängenbestimmungen behaftet.

Am nächsten vergleichbar mit der Röntgenzersetzung des Jodwasserstoffes ist die Zersetzung des Bromsilbers in der photographischen Schicht, die unter den quantitativ untersuchten Röntgenreaktionen[3]) bisher die einzige endotherme ist. Aber da es sich hier um ein heterogenes System und um eine nicht ganz einfache Reaktion handelt, blieb die Ausdeutung der Versuchsergebnisse von EGGERT und NODDACK[4]) und von GÜNTHER und TITTEL[5]) sehr unvollständig. Bei dem praktischen Interesse an der photographischen Reaktion schien die Untersuchung eines angenäherten Modellfalles von größtmöglicher Einfachheit zweckmäßig.

Schließlich sind noch einige Versuche über die Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen gemacht worden. Es steht jetzt fest, daß die Anregung einer chemischen Reaktion durch Röntgenstrahlen ganz anders zustande kommt, als die Anregung durch Licht. Aber der Fall, daß unter dem Einfluß der verschiedenen Strahlungsarten ein System sich

[1]) GÖTZKY, S. und GÜNTHER, P., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 373. LIND, S. C. und LIVINGSTONE, R., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 593. GÜNTHER, P. und COHN, G., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 8. GÜNTHER, P. und HOLM, K., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 407. [2]) VANDAMME, J., Bull. Soc. chim. Belgique **41** (1932) 597. [3]) Vgl. die Übersicht von GÜNTHER, P., Ergebnisse der technischen Röntgenkunde. Bd. IV. Leipzig 1934. S. 100. [4]) EGGERT, J. und NODDACK, W., Z. Physik **43** (1927) 222; **44** (1927) 155; **51** (1928) 796. [5]) GÜNTHER, P. und TITTEL, H., Z. Elektrochem. **39** (1933) 646.

auch qualitativ anders verhält, liegt unter den genauer untersuchten Beispielen bisher wohl nur bei der Abspaltung von Wasserstoff aus Wasserstoffsuperoxyd durch Röntgenstrahlen vor, die von RISSE[1]) aufgefunden worden ist. Bromdampf und Wasserstoff reagieren bei der Bestrahlung mit kurzwelligem Licht bei Zimmertemperatur nicht miteinander. Es wurde gefunden, daß die Reaktion durch Röntgenstrahlen angeregt wird, wenn auch mit schlechter Ausbeute.

## I. Zersetzung von Jodwasserstoff.

### a) Bestrahlungsanordnung.

Der geringen Röntgenempfindlichkeit wegen mußte die absorbierte Strahlungsenergie möglichst groß gemacht werden. Die Verwendung einer ziemlich weichen Strahlung (etwa 0·77 Å), großer Schichttiefe des Präparates (15 cm) und möglichst nahes Heranrücken des Belichtungsgefäßes an den Brennfleck der Röhre waren daher geboten. Belichtungszeiten von 30 bis 42 Stunden waren schließlich ausreichend.

Röntgenröhre: HADDING-Röhre (0·01 mm *Al*-Fenster) mit Molybdänantikathode, 40 kV, etwa 13 mA (Stabilivolt). Filter: Zirkondioxyd + 0·1 mm *Al* (auf Gleichmäßigkeit photographisch geprüft). Intensitätsmessung durch WULF-Jonometer (mit GLOCKERscher Fingerhutkamera), das durch die PTR eigens für die Strahlung hinter dem Filter geeicht war. Für die Bestimmung der effektiven Wellenlänge durch Absorption in Aluminium wurde das Glasfenster des weiter unten beschriebenen Reaktionsgefäßes dem Röntgenfilter zugefügt. Für 0·1 (0·2, 0·3, 0·4, 0·5) mm *Al* war $\mu/\varrho = 6{\cdot}82$ (6·75, 6·80, 6·77, 6·75), also 6·78 im Mittel. Durch Interpolation der von BACKHURST[2]) gemessenen Werte 6·47 (0·759 A) und 7·50 (0·793 A) nach der Formel von WALTER[3]) ergibt sich $\lambda$ zu 0·77 A. Derselbe Wert folgt aus der im Handbuch der Physik[4]) als von MARTIN und LANG herrührend bezeichneten Formel.

Entscheidend wichtig für die Berechnung der Bestrahlungsversuche ist die Kenntnis des Absorptionskoeffizienten der Luft für die angewandte Strahlung (bei der Ermittelung des Wertes der $r$-Einheiten in Erg). Eine Messung in der Nähe von 0·77 A liegt nicht vor, doch schließen sich die Messungen von SCHOCKEN[5]) und von STOCKMEYER[6]) bei kleineren bzw. größeren Wellenlängen in der graphischen Darstellung gut einander an. Aus ihr ergibt sich (übereinstimmend mit der Extrapolationsformel von STOCKMEYER) für 0·77 Å $\mu/\varrho$ zu 1·19 und demnach aus der

---

[1]) RISSE, O., Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 133. [2]) BACKHURST, Philos. Mag. **7** (1929) 353. [3]) WALTER, Fortschr. Röntgenstr. **35** (1927) 929, 1308. Zitiert nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, 2. Erg.-Bd. II, S. 580. [4]) Handbuch der Physik, Bd. XXIII (2). Berlin, Springer. S. 11. [5]) SCHOCKEN, K., Z. Physik **58** (1929) 39. [6]) STOCKMEYER, W., Ann. Physik **12** (1932) 71.

Ionisierungsarbeit in Luft von 32·2 eV eine $r$-Einheit zu 75 Erg. Der COMPTONsche Rückstoßkoeffizient konnte bei der verhältnismäßig langwelligen Strahlung vernachlässigt werden.

Das Absorptionsvermögen des Jodwasserstoffs für die verwendete Strahlung wurde in einem Gefäß mit praktisch nicht absorbierenden Glimmerfenstern bestimmt. $\mu/\varrho$ ergab sich zu 51·1 in Übereinstimmung mit der Extrapolation einer älteren Messung von WINGÅRDH[1]), der für Jod bei 0·708 Å 39·76 fand. Die Streuung konnte neben der starken Absorption vernachlässigt werden, zumal die gestreute Strahlung auch noch weitgehend absorbiert werden mußte.

Das Bestrahlungsgefäß hatte die in Fig. 1 gezeichnete Gestalt (160 cm³ Inhalt)[2]).

Das Glasfenster an seinem verjüngten Ende war zwar dünner als die übrige Wandung, aber es konnte nicht so dünn sein, daß seine Absorption geringfügig blieb, weil das Gefäß evakuiert werden mußte. Es absorbierte auch nicht ganz gleichmäßig, so daß es das Strahlungsfeld unregelmäßig machte. Weil diese Unregelmäßigkeit nur empirisch festzustellen war, konnte die Ermittelung der vom Jodwasserstoff absorbierten Energie nicht durch rechnerische Integration erfolgen. Das Glasfenster wurde so nahe an die Röhre gerückt, daß es das daran befestigte Strahlungsfilter berührte. Der Abstand vom Brennfleck, dessen Lage bei den sehr langen Betriebszeiten wohl nicht ganz gleich blieb, betrug dann etwa 5 bis 7 mm. Für die Auswertung der absorbierten Energie waren diese Schwankungen bedeutungslos.

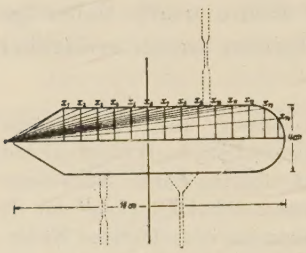

Fig. 1.

Bei der Berechnung wurde zunächst von der unregelmäßigen Absorption des Fensters abgesehen. Es wurde vorläufig angenommen, daß die Strahlung nach allen in Betracht kommenden Richtungen ebenso intensiv war wie in der Richtung des zentralen Strahles, wo sie hinter dem Fenster nach der ionometrischen Messung in 7·0 cm Abstand 1·05 $r$ je sec und cm² betrug[3]). Der ganze von der Ab-

[1]) WINGÅRDH, K. A., Z. Physik 8 (1922) 363. [2]) Die punktiert gezeichneten Ansätze dienten zur Füllung. Sie lagen nicht in einer Ebene. [3]) Diese Messung war ausgeführt worden, als der trichterförmige Vorderansatz des Gefäßes noch nicht mit dem hinteren Teil verbunden war.

strahlung erfüllte Raum wurde nun in der Weise in einzelne Raumwinkel eingeteilt, wie sie sich ergibt, wenn man die ebenen Winkel zwischen dem zentralen Strahl und den in der Fig. 1 eingezeichneten Strahlen um den ersteren als Achse dreht. Tabelle 1 enthält in der

Tabelle 1.

| Winkel | $r$-Einheiten je Sek. | Differenz $r$/sec | Faktor | Differenz korrigiert $r$/sec | Länge der Mittellinien cm |
|---|---|---|---|---|---|
| ($x_6$) 13° 14′ | | | | | |
| | 8·59 | 1·65 | 0·14 | 0·231 | 9·2 |
| ($x_7$) 11° 53′ | | | | | |
| | 6·94 | 1·23 | 0·28 | 0·343 | 10·2 |
| ($x_8$) 10° 47′ | | | | | |
| | 5·71 | 0·93 | 0·59 | 0·547 | 11·2 |
| ($x_9$) 9° 52′ | | | | | |
| | 4·78 | 0·74 | 0·79 | 0·586 | 12·1 |
| ($x_{10}$) 9° 5′ | | | | | |
| | 4·04 | 0·55 | 0·78 | 0·436 | 13·2 |
| ($x_{11}$) 8° 25′ | | | | | |
| | 3·49 | 0·40 | 0·87 | 0·346 | 14·1 |
| ($x_{12}$) 7° 56′ | | | | | |
| | 3·09 | 0·24 | 0·91 | 0·219 | 14·6 |
| ($x_{13}$) 7° 21′ | | | | | |
| | 2·85 | 2·17 | 0·96 | 2·085 | 15·1 |
| ($x_{14}$) 3° 41′ | | | | | |
| | 0·680 | 0·680 | 1·00 | 0·680 | 15·5 |
| ($x_{15}$) 0° 0′ | | | | | |

ersten Spalte diese ebenen Winkel und in Spalte 2 die Abstrahlungen n die von ihnen abgeleiteten Raumwinkel unter der Annahme gleicher Strahlungsintensität nach allen Richtungen. Diese Werte

$$4\,\pi J_0 \sin^2 \varphi/2$$

wobei $J_0$ die schon angegebene Abstrahlung in Richtung des zentralen Strahles ist), sind aber erst von dem zu der Strecke $x_6$ gehörigen Winkel an verzeichnet, weil in die darüber hinausgreifenden Teile der noch größeren Raumwinkel nur so geringe Energiemengen gelangten, daß sie gegenüber der mehr zentral gerichteten Strahlung vernachlässigt werden konnten. Diese Feststellung war durch die Belichtung eines photographischen Filmes gewonnen worden, der nach Fortnahme des gesamten zylindrischen Teiles der Gefäßwandung in 8 cm Abstand hinter dem Fenster bestrahlt worden war. Die Abschwächung der in die größeren Raumwinkel gerichteten Strahlung kam daher, daß sie neben dem Fenster her durch den dickwandigen kegelförmigen Teil des Gefäßes hätte eintreten müssen und auf ihren langen Laufstrecken im Glase infolge ihres schrägen Einfalles absorbiert wurde. Weiter wurden nun die Differenzen je zweier ineinanderstehender Raumwinkel gebildet. Die Abstrahlungen in diese Zwischengebiete sind in der dritten Spalte von Tabelle 1 zusammengestellt (es sind die Differenzen der Zahlen in Spalte 2).

Nun mußte eine Korrektur dafür eingeführt werden, daß das gläserne Röntgenfenster nicht ganz gleichmäßig dick war und obendrein wegen seiner Krümmung an den Rändern von dem divergenten Strahlengang in verschieden langen Laufstrecken durchsetzt wurde. Zu diesem Zweck wurde die schon erwähnte photographische Aufnahme nach Absprengung des ganzen zylindrischen Gefäßteiles gemacht, bei der sich das ebene Filmblatt an der Stelle der in Fig. 1 bei $x_6$ gezeichneten Geraden befand. Die Aufnahme zeigte in der Mitte ein Gebiet gleichmäßiger Schwärzung, die nach den Rändern zu abfiel. Im Mittelpunkt der Schwärzung, dort wo der zentrale Strahl aufgetroffen war, wurde ein Achsenkreuz errichtet und längs dieser Achsen in ganz geringem Abstande davon eine Mikrophotometrierung durchgeführt (durch die PTR). Die der Schwärzung in der Mitte entsprechende Intensität des zentralen Strahlenbündels war aus der ionometrischen Messung bekannt (im folgenden gleich 1 gesetzt). Nun verteilte sich allerdings der Schwärzungsabfall nicht kreissymmetrisch um den Mittelpunkt herum, sondern die Linien gleicher Schwärzung bildeten ungefähr Ellipsen, in die das Achsenkreuz als große und kleine Achse hineingelegt war. Die Photometerkurven in Richtung der beiden Achsen stimmten also nicht miteinander überein.

Es wurde nun ein graphisches Ausgleichsverfahren angewandt, das darauf hinauslief, die Kreissymmetrie herzustellen, die wegen der Rechnung mit den Raumwinkeln erforderlich war.

Die Kurven, die aus der Photometrierung längs der beiden Achsen erhalten worden waren, wurden so übereinandergelegt, daß ihre Krümmung nach derselben Seite lag, und sie sich in dem Punkte berührten, der der Schwärzung an der Stelle des Schnittpunktes der beiden Achsen entsprach. Mitten zwischen den beiden Kurvenzügen hindurch wurde nun im gleichen Abstande von beiden ein dritter konstruiert, der sich einigermaßen symmetrisch um die Mittellinie verteilte. Da die durch Logarithmierung zu erhaltenden photographischen Schwärzungen in dem Gebiet lagen, in dem sie der aufgestrahlten Intensität proportional sind, konnte nunmehr der Intensitätsabfall an den Rändern des photographischen Fleckes, also nach den seitlichen Gebieten des Bestrahlungsgefäßes hin, durch Ausmessung der Ordinaten quantitativ ermittelt werden. Weil auch die ausgeglichene Kurve noch nicht ganz symmetrisch verlief, wurden die jeweils zu verwendenden Ordinaten auf beiden Seiten ausgemessen und dann gemittelt. Ihr Verhältnis zur Höhe der Scheitelordinate der Kurve gibt dann an, wieviel schwächer die Einstrahlung in die verschiedenen Raumwinkel ist als in der Richtung des zentralen Strahles. Die so erhaltenen Faktoren sind in der vierten Spalte von Tabelle 1 zusammengestellt.

Auf diese Weise konnten die Korrekturen an der Energieverteilung auf die einzelnen Raumwinkeldifferenzen angebracht werden,

die in Spalte 3 zunächst unter der Annahme gleicher Schwärzungsintensität nach allen Richtungen berechnet war. In der fünften Spalte der Tabelle 1 sind nun die wirklichen Einstrahlungen in die Raumwinkeldifferenzen zusammengestellt, wie sie durch Multiplikation der Zahlen in der dritten Spalte mit den Faktoren in der vierten Spalte erhalten sind.

Jetzt mußte die Absorption der Strahlung in den verschiedenen Richtungen ermittelt werden. Wegen ihrer Divergenz ist ihre Laufstrecke im Jodwasserstoff nach den verschiedenen Richtungen verschieden. Ihre Länge wurde einfach durch graphisches Ausmessen der Halbierungslinien der Winkel in Fig. 1 ermittelt. In der letzten Spalte von Tabelle 1 sind die Längen dieser Halbierungslinien verzeichnet. Aus dem Absorptionskoeffizienten des Jodwasserstoffes und diesen Wegstrecken als Schichtdicken konnte dann die in den einzelnen Raumgebieten absorbierte Energie ermittelt werden. Aus der Addition dieser Einzelwerte ergab sich die insgesamt absorbierte Röntgenenergie.

Da die Gestalt des Reaktionsgefäßes und seine Stellung zur Röhre niemals verändert wurde, konnte diese Zerlegung des Absorptionsraumes für alle Versuche beibehalten werden, und auch die Länge der Laufstrecken in den einzelnen Gebieten änderte sich nicht. Nur der Absorptionskoeffizient $\mu$ war von Versuch zu Versuch je nach dem Druck des Gases verschieden. Die Absorptionsverhältnisse bei den vier Versuchen mit Jodwasserstoff sind in Tabelle 2 im einzelnen zusammengestellt. Die zweite Spalte enthält die Einstrahlung in die einzelnen Raumgebiete in $r$-Einheiten je Sekunde, unter Berücksichtigung der Unregelmäßigkeiten der Strahlung nach verschiedenen Richtungen. Spalte 3 enthält die Absorption in den einzelnen Raumgebieten in Prozent, die von Versuch zu Versuch neu berechnet werden mußte. Die folgenden Spalten zeigen die Einzelheiten der Rechnung bis zur Bildung des Gesamtbetrages der absorbierten Energie.

Die Röntgenempfindlichkeit des Jodwasserstoffes ist zweifellos eine Naturkonstante, da hier keine Kettenreaktion vorliegt, durch die die Empfindlichkeit in Abhängigkeit von der besonderen Reinheit des Präparates gebracht wird. So ist hier eine Abschätzung der Genauigkeit des Endergebnisses wichtig.

Die auseinandergesetzte Rechnungsweise begründet einen systematischen Fehler vor allem an der Stelle, wo die Unregelmäßigkeiten des Strahlungsfeldes durch ein Übereinanderlegen der Schwärzungskurven und die Konstruktion der

Tabelle 2.

| Versuch Nr. | Differenz korrigiert (Einstrahlung in *r*/sec) | Absorption in Prozent | *r*-Einheiten absorbiert je Sekunde | Belichtungsdauer in Stunden | *r*-Einheiten absorbiert bei der Belichtung |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·231 | 53·1 | 0·122 | 42 | 18550 |
| $\mu = 0{\cdot}0817$ | 0·343 | 56·7 | 0·194 | 42 | 29420 |
| | 0·547 | 59·9 | 0·328 | 42 | 49600 |
| | 0·586 | 63·1 | 0·370 | 42 | 55980 |
| | 0·436 | 66·0 | 0·287 | 42 | 43530 |
| | 0·346 | 67·7 | 0·234 | 42 | 35410 |
| | 0·219 | 69·8 | 0·153 | 42 | 23140 |
| | 2·085 | 71·1 | 1·482 | 42 | 224180 |
| | 0·680 | 72·0 | 0·489 | 42 | 74020 |
| | | | | | 553830 |
| 2 | 0·231 | 70·6 | 0·163 | 30 | 17610 |
| $\mu = 0{\cdot}132$ | 0·343 | 74·2 | 0·254 | 30 | 27490 |
| | 0·547 | 77·3 | 0·423 | 30 | 45720 |
| | 0·586 | 80·0 | 0·469 | 30 | 50690 |
| | 0·436 | 82·6 | 0·360 | 30 | 38910 |
| | 0·346 | 83·9 | 0·290 | 30 | 31350 |
| | 0·219 | 85·7 | 0·188 | 30 | 20300 |
| | 2·085 | 86·6 | 1·805 | 30 | 195030 |
| | 0·680 | 87·2 | 0·593 | 30 | 64040 |
| | | | | | 491140 |
| 3 | 0·231 | 63·0 | 0·145 | 30 | 15710 |
| $\mu = 0{\cdot}123$ | 0·343 | 71·6 | 0·245 | 30 | 26530 |
| | 0·547 | 74·7 | 0·409 | 30 | 44190 |
| | 0·586 | 77·7 | 0·455 | 30 | 49230 |
| | 0·436 | 80·3 | 0·350 | 30 | 37830 |
| | 0·346 | 81·7 | 0·282 | 30 | 30530 |
| | 0·219 | 83·6 | 0·183 | 30 | 19800 |
| | 2·085 | 84·6 | 1·764 | 30 | 190530 |
| | 0·680 | 85·3 | 0·580 | 30 | 62640 |
| | | | | | 476990 |
| 4 | 0·315 | 66·46 | 0·209 | 30 | 22600 |
| $\mu = 0{\cdot}118$ | 0·468 | 70·08 | 0·328 | 30 | 35470 |
| | 0·742 | 72·70 | 0·539 | 30 | 58260 |
| | 0·800 | 76·24 | 0·610 | 30 | 65880 |
| | 0·594 | 78·93 | 0·469 | 30 | 50700 |
| | 0·467 | 80·39 | 0·375 | 30 | 40550 |
| | 0·292 | 82·11 | 0·240 | 30 | 25940 |
| | 2·786 | 83·34 | 2·322 | 30 | 250840 |
| | 0·928 | 84·05 | 0·780 | 30 | 84240 |
| | | | | | 634480 |

dritten Kurve vereinfacht werden. Dieser Fehler dürfte aber das Endresultat nicht erheblich fälschen. Die Einteilung des Absorptionsraumes in einzelne Gebiete ist nämlich so durchgeführt, daß sich am Ende die Gesamtabsorption aus Summanden zusammensetzt, die alle annähernd gleich groß sind mit Ausnahme eines alle anderen weit übertreffenden Wertes (des jeweils vorletzten in Tabelle 2). Dieser

aber betrifft das annähernd zentral verlaufende Strahlenbündel, dessen Intensität durch die unmittelbare ionometrische Messung mit einer nur geringen Korrektur gegeben ist, und dessen Absorption infolge der langen Laufstrecke auch sehr sicher zu ermitteln ist. Mögen nun auch die Annahmen über den Energiestrom an den Gefäßwänden auf wenig sicheren Grundlagen beruhen, so ist doch die Berechnung bezüglich des zentralen Strahlenkegels von erheblichen Unsicherheiten frei. Daß die Einsetzung der Winkelhalbierenden als Laufstrecken (mangels einer Integration) keinen nennenswerten Fehler mit sich bringt, ersieht man unmittelbar aus den Absorptionsprozenten in Tabelle 2, die über den ganzen Raumwinkelbereich hinweg sich weniger als wie 2 zu 3 verändern.

Dieser systematische Fehler und auch die sonst noch vorhandenen werden aber zusammen kaum größer sein als die zufälligen Fehler, die durch die Inkonstanz der HADDING-Röhre bei 40stündigem ununterbrochenem Betrieb und durch die Analysenfehler bei der Bestimmung sehr kleiner Jodmengen neben viel Jodwasserstoff hineinkommen. Bei der Umrechnung von $r$-Einheiten in kcal geht die Unsicherheit über den Absorptionskoeffizienten der Luft umgekehrt proportional in das Endresultat ein. Dem Mittelwert aus allen gleichwertigen Versuchen dürfte schätzungsweise eine Genauigkeit auf $\pm 10\,\%$ zukommen.

### b) Darstellung des Jodwasserstoffs und Analyse.

Jodwasserstoff wurde dargestellt durch Eintragen von Jodkalium in sirupöse Phosphorsäure, die durch Auflösen von Phosphorpentoxyd in 84%iger Phosphorsäure erhalten worden war. Die Entwicklung wurde in einer auf Hochvakuum ausgepumpten Apparatur vorgenommen. Das Einbringen des feingepulverten Jodkaliums erfolgte durch Drehen eines geschlossenen Rohransatzes in einem mit Phosphorsäure geschmierten Schliff. Das entwickelte Gas wurde in einer Falle mit flüssiger Luft kondensiert. Wenn eine erfahrungsgemäß für einen Versuch ausreichende Menge angesammelt war, wurde der Entwicklungskolben abgeschmolzen. Das braungefärbte erste Kondensat von Jodwasserstoff wurde abgepumpt und dann auf die Temperatur der festen Kohlensäure gebracht und in eine andere mit flüssiger Luft gekühlte Falle destilliert. Nach nochmaligem Abpumpen wurde nochmals von $-80°$ auf $-180°$ destilliert und das Destillat zum einen Teil in das Bestrahlungsgefäß geleitet, in dessen gekühlten Kapillaransatz (vgl. Fig. 1) es wieder verfestigt werden konnte. Zum anderen Teil wurde es in ein ähnlich großes Gefäß destilliert, das für die Kontrolle der stets vorhandenen spontanen Jodabscheidung aus dem Gase gebraucht wurde. Bei allen Destillationen wurde eine erhebliche Menge Jodwasserstoff im Rückstand belassen. Aus der Menge des im Kapillaransatz des Bestrahlungsgefäßes angesammelten Kristallschnees konnte ganz ungefähr der Druck abgeschätzt werden, der sich nach dem Verdampfen einstellen mußte. Genau konnte der Druck erst nach der Bestrahlung durch Titration bestimmt werden. Nach nochmaligem kurzem Abpumpen wurde das Bestrahlungsgefäß von der letzten Falle und auch von der Pumpe abgeschmolzen, und ebenso

wurde mit dem Kontrollgefäß verfahren. Darstellung und Reinigung des Jodwasserstoffes wurden stets bei schwachem künstlichem Licht vorgenommen. Die beiden gefüllten Gefäße, die nach dem letzten Abschmelzen nunmehr frei beweglich waren, wurden sofort völlig gegen Licht geschützt. Das Bestrahlungsgefäß stand während der Bestrahlung in einem schwarzen Pappkarton, der nur an der Stelle des Glasfensterns eine Öffnung hatte, um die Justierung vor der Röhre zu ermöglichen.

Nach der Bestrahlung wurde der Gefäßinhalt in etwa 100 $cm^3$ 0 1 norm. Kaliumjodidlösung aufgelöst und nach der Jodid-Jodat-Methode auf Jodwasserstoff und Jod analysiert. Vor der Bestrahlung waren niemals auch nur Spuren von Jod nachzuweisen. Aus der Bestimmung des Jodwasserstoffs wurde nachträglich der Druck während der Bestrahlung berechnet. Die durch die Bestrahlung entwickelte Jodmenge war immer größer, als der Sättigungsmenge in dem Gefäß bei Zimmertemperatur entsprach, so daß an den Gefäßwänden vereinzelt kleine Jodkristalle zu sehen waren.

Um beim Einlassen der Jodkaliumlösung in das Bestrahlungsgefäß Verluste sicher zu vermeiden, wurde zur Erzielung eines starken Unterdruckes zunächst der Kapillaransatz tief gekühlt, dann mit einer Mikroflamme die Abschmelzstelle an einer anderen Kapillare an der äußersten Spitze etwas erwärmt und schnell in die Jodkaliumlösung getaucht, wobei sie absprang. Wenn nach dem Fortnehmen der Kühlung das Gefäß vollgesogen war, wurde durch das Abbrechen einer zweiten Kapillarspitze die Möglichkeit zum Durchspülen geschaffen. Hierbei und beim Titrieren des Jods mit 0·01 norm. Thiosulfatlösung stand die Flüssigkeit unter einer Stickstoffatmosphäre. Durch Zugabe von Kaliumjodatlösung und nochmalige Thiosulfattitration wurde dann die Jodwasserstoffmenge ermittelt, die praktisch gleich der angewandten war. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen und die daraus berechneten Drucke sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

| Vers. Nr. | *HJ* angew. in Millimol | Druck in Millimetern *Hg* bei 20° | Dichte | *J* gef. in mgAtom (bestrahlt) | Belichtungsdauer in Std. | *J* Dunkeleffekt in mgAtom | *J* Röntgeneffekt in mgAtom |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2·00 | 228 | 0·00160 | $1{\cdot}24 \cdot 10^{-2}$ | 42 | $0{\cdot}22 \cdot 10^{-2}$ | $1{\cdot}02 \cdot 10^{-2}$ |
| 2 | 3·24 | 370 | 0·00259 | $1{\cdot}17 \cdot 10^{-2}$ | 30 | $0{\cdot}26 \cdot 10^{-2}$ | $0{\cdot}91 \cdot 10^{-2}$ |
| 3 | 3·01 | 344 | 0·00241 | $1{\cdot}52 \cdot 10^{-2}$ | 30 | $0{\cdot}52 \cdot 10^{-2}$ | $1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$ |
| 4 | 2·89 | 330 | 0·00231 | $2{\cdot}02 \cdot 10^{-2}$ | 30 | $0{\cdot}62 \cdot 10^{-2}$ | $1{\cdot}40 \cdot 10^{-2}$ |

Jodwasserstoff scheidet bei längerem Stehen auch im Dunkeln stets spurenweise von selbst Jod ab. Das beruht auf einer Reaktion mit den letzten Spuren von Sauerstoff, die an den Glaswänden adsorbiert sind und auch durch die wiederholten Destillationsprozesse zur

Reinigung des Jodwasserstoffes nicht entfernt werden. Diese Dunkelreaktion wurde in dem schon genannten Vergleichsgefäß verfolgt, dessen Inhalt nach dem Abstellen der Röhre ebenso analysiert wurde wie die Füllung des Bestrahlungsgefäßes. Der Dunkelumsatz wurde auf die Größe des Bestrahlungsgefäßes reduziert und von der Jodmenge in dem Bestrahlungsgefäß abgezogen. Der dann verbleibende, wirklich durch Röntgenbestrahlung verursachte chemische Effekt ist zwei- bis fünfmal so groß wie der Dunkeleffekt (Tabelle 3, letzte Spalte). Es ist nicht möglich, daß die mit Röntgenstrahlen angeregte Reaktion auch nur eine solche Oxydationsreaktion gewesen ist, sondern zweifellos war sie eine wirkliche Zersetzung des Jodwasserstoffes. Abgesehen davon, daß anderenfalls die erforderlichen Sauerstoffmengen auch an den Glaswänden schwerlich vorhanden gewesen sein können, hat die Röntgenstrahlung, die stark im Raume absorbiert worden ist, auch sicher eine Raumreaktion angeregt, und das Jodwasserstoffgas war nach der gründlichen Reinigung sicher praktisch ganz sauerstofffrei. Der Fehler in dem durch Subtraktion der Dunkelreaktion erhaltenen Röntgeneffekt ist auf etwa $\pm 5\,\%$ zu veranschlagen. Wenn auch bei der Analyse durch Arbeiten im Stickstoffstrom die Nachbildung von Jod aus der großen Jodwasserstoffmenge nach Möglichkeit vermieden wurde, so kann doch in dem durch Differenzbildung ermittelten Röntgeneffekt ein Fehler von dieser Größenordnung entstanden sein.

### c) Ergebnisse.

Tabelle 4. ($t = 20°$.)

| Vers. Nr. | Druck in Millimetern *Hg* bei 20° C | *HJ* zersetzt in Millimol | *r*-Einheiten absorbiert | cal absorbiert | kcal je Mol *HJ* zersetzt |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 228 | $1{\cdot}02 \cdot 10^{-2}$ | 553830 | 0·992 | 97·2 |
| 2 | 370 | $0{\cdot}91 \cdot 10^{-2}$ | 491140 | 0·880 | 96·7 |
| 3 | 344 | $1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$ | 476990 | 0·854 | 85·4 |
| 4 | 330 | $1{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$ | 634480 | 1·136 | 81·1 |

Die Röntgenmessungen und die Analysendaten sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Aus der Mittelung der ersten drei Versuche ergibt sich, daß durch Röntgenstrahlung Sekundärelektronenenergie im Betrage von 93·1 kcal ausgelöst werden muß, um 1 Mol gasförmigen Jodwasserstoff zu zersetzen. Die Fehlergrenze ist für den Mittelwert auf etwa $\pm 10\,\%$ zu veranschlagen.

Der Versuch 4 ist zur Mittelwertsbildung nicht mit herangezogen worden, weil er mit einer weniger homogenen Strahlung gemacht worden ist. Dafür war wegen der erstrebten größeren Strahlungsintensität der Titrationseffekt bedeutend größer (vgl. Tabelle 3). Die HADDING-Röhre wäre bei höherer Belastung nicht mehr genügend konstant geblieben. Deshalb wurde das Zirkonfilter aus dem Strahlengang fortgenommen, wodurch sich die Intensität um etwa 40% erhöhte. Die Strahlung war darum doch nicht ganz undefiniert, weil das verhältnismäßig dicke Glasfenster des Bestrahlungsgefäßes die weichen Komponenten herausfilterte und die Grenzwellenlänge infolge der niedrig gehaltenen Betriebsspannung nicht hart war. Eine $\mu/\varrho$-Bestimmung für Jodwasserstoff mit dieser ungefilterten Strahlung ergab 52·8 gegenüber 51·1 mit der gefilterten. Das Versuchsergebnis zeigt, daß sich die Einflüsse der ungenaueren Energiemessung und der genaueren Umsatzbestimmung etwa herausgehoben haben.

**d) Erörterung.**

Der Druck des Jodwasserstoffes ist von Versuch 1 zu 2 im Verhältnis 1 : 1·6 verändert worden, ohne daß ein Einfluß auf die Röntgenempfindlichkeit erkennbar ist. Hier besteht Übereinstimmung mit der Druckunabhängigkeit der $\alpha$-Strahlenempfindlichkeit, die VANDAMME[1]) nachgewiesen hat.

Weiterhin ist die Ionenausbeute zu vergleichen, die nach dem gleichen Autor im Falle der $\alpha$-Strahlenanregung 8·2 Moleküle $JH$ je Ionenpaar beträgt. Hierzu mußte die Ionisierungsarbeit des Jodwasserstoffes bei der Ionisierung durch Röntgenstrahlen ermittelt werden. Sie wurde relativ gegen Chlor bestimmt, indem die schon von GÖTZKY[2]) und GÜNTHER benutzte Kammer abwechselnd mit Jodwasserstoff und mit Chlor gefüllt wurde. Aus dem Verhältnis der hierbei absorbierten Energiebeträge und aus dem Verhältnis der Sättigungsströme bei beiden Füllungen wurde die Ionisierungsarbeit im Jodwasserstoff zu 25·1 eV bestimmt. Obgleich diese Messung durchaus nicht genau war, ist die erhaltene Zahl zweifellos nicht erheblich falsch, denn aus Versuchen von GÄRTNER[3]) errechnet sich die Ionisierungsarbeit in Jodmethyl zu 26·5 eV und in Joddampf zu 25·5 eV.

In kcal umgerechnet beträgt die Ionisierungsarbeit 580 kcal und die Ionenausbeute $(M/N)$ bei der Anregung mit Röntgenstrahlen daher 6·2 Moleküle je Ionenpaar. Der Wert ist etwas niedriger als der von VANDAMME angegebene, aber die Fehlergrenzen (auch bei

[1]) VANDAMME, J., Bull. Soc. chim. Belgique **41** (1932) 597. [2]) GÖTZKY, S. und GÜNTHER, P., loc. cit. [3]) GÄRTNER, O., Ann. Physik (5) **2** (1929) 94; (5) **3** (1929) 325. Dort ist für Jodmethyl 29·8 eV und für Joddampf 28·8 eV angegeben, doch sind diese Werte unter Voraussetzungen erhalten, unter denen sich für Luft 36·4 eV statt 32·2 eV ergab. Die beiden angegebenen Zahlen sind entsprechend reduziert.

VANDAMME $\pm 10\%$) kommen einander nahe. Es sprechen gewisse Gründe dafür, den Wert von VANDAMME für etwas zu hoch zu halten. Er fällt in der Zusammenstellung[1]) der entsprechenden Werte für die Halogenwasserstoffe erheblich nach oben heraus. Die Angaben VANDAMMES über die experimentellen Einzelheiten stimmen insofern nicht ganz mit unseren Erfahrungen überein, als er niemals eine Zersetzung des Jodwasserstoffes in seinem Vergleichsgefäß fand, obwohl seine Versuche anscheinend bedeutend länger als die unseren dauerten. Die geringe Abweichung ist unerheblich. Wenn etwa 6 bis 7 Moleküle durch ein Ionenpaar umgesetzt werden, paßt das gut zu den entsprechenden Werten für die anderen Halogenwasserstoffe.

Aus dem Vergleich der Röntgenstrahlenversuche mit den $\alpha$-Strahlenversuchen von VANDAMME ist dann zu folgern, daß der Aktivierungsmechanismus von Gasreaktionen bei der Anregung durch $\alpha$-Strahlen und Elektronenstrahlen ganz der gleiche ist, nämlich nur über die erzeugten Ionen verläuft, die ihrerseits die Reaktion in spezifischer Weise anregen. Der Energieverlust[2]) der $\alpha$-Strahlen und Elektronenstrahlen auf ihrer gesamten Bahnstrecke ist allerdings bedeutend größer, aber der Überschuß wird offenbar nicht zur Reaktionsanregung verwandt. Wegen ihrer größenordnungsmäßig verschiedenen Masse können $\alpha$-Strahlen in anderer Weise als Elektronen durch Stöße Energie auf Atome oder Atomkerne direkt übertragen. Aber was etwa an Anregungsakten hierbei zustande kommt, verschwindet offensichtlich völlig gegenüber dem Anregungsvermögen der gebildeten Ionen. Daß Ionen tatsächlich imstande sind, ohne weitere kinetische Energie und unabhängig von ihrer Entstehung, chemische Reaktionen anzuregen, ist von GÜNTHER und COHN[3]) für den Fall der Chlorknallgasreaktion gezeigt worden.

Die reaktionsanregende Wirkung der Ionen wird veranschaulicht durch die „Cluster"-Theorie von LIND. Die Frage, ob die Anregung durch Absorption im elektrostatischen Felde der Ionen erfolgt, wie es für die Chlorknallgasreaktion von GÜNTHER und HOLM wahrscheinlich gemacht worden ist, oder erst bei der Rekombination der Ionen, wie es LIND immer annimmt, wird durch die vorliegenden Versuche nicht berührt. Hier hat das letztere viel Wahrscheinlichkeit.

---

[1]) Vgl. MUND, W., Les actions chimiques des rayons alpha en Phase gaseuse. Paris 1935. S. 24. [2]) Vgl. Handbuch der Physik. Berlin, Springer 1933. Bd. XXII, 2. S. 74 und 218. [3]) GÜNTHER, P. und COHN, G., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 8.

Wenn die Rekombination der Ionen die Reaktion auslöst, so sind die vorher im Cluster versammelten Moleküle im Augenblick der Reaktionsauslösung nicht mehr durch elektrostatische Kräfte verzerrt. Die Reaktion wird dann wahrscheinlich in Gang kommen, ehe die Rekombinationsenergie als Wärme in der MAXWELLschen Geschwindigkeitsverteilung auf die benachbarten Moleküle übergegangen ist. Für eine ganz überschlagsmäßige Rechnung kann man wohl den Betrag der Rekombinationsenergie einfach zur Aktivierungswärme der Reaktion, wie sie bei einer thermischen Anregung erforderlich ist, in Beziehung setzen. Die bei der Rekombination eines Ionenpaares freiwerdende Arbeit beträgt maximal etwa 12·8 eV[1]) entsprechend etwa 300 kcal. Die Aktivierungswärme des *HJ*-Zerfalles wurde auf Grund von Messungen BODENSTEINS[2]) bei höheren Temperaturen zu 44 kcal berechnet. Unterstellt man für die Überschlagsrechnung diesen Wert auch für die Ionenanregung, so wären hiernach höchstens 6·7 Anregungsakte möglich. Die Abschätzung dürfte allerdings nach jeder Richtung hin unsicher sein. Zweifellos aber ist die Ausnutzung der in Form von Ionenpaaren vorhandenen potentiellen Energie zur Anregung der Zerfallsreaktion gut. Bezogen auf die Elektronenenergie (93 kcal) beträgt sie allerdings nur 47 %, weil die Elektronen ihre Energie eben nicht ausschließlich in Ionisierungsakten abgeben.

Bei der Chlorknallgasreaktion ist die Beziehung zwischen der potentiellen Energie eines Ionenpaares und der Anregungsenergie ganz ähnlich. Für die erstere kann als Maximalwert wieder die Ionisierungsspannung des Chlors nach MACKAY[3]) von 13·2 eV eingesetzt werden, und für die Ionenausbeute etwa 4 je Ionenpaar[4]). Die Anregungsenergie kann gleich der Dissoziationswärme des Chlors (57 kcal) gesetzt werden, da die Chlorknallgasreaktion sicher mit Chloratomen beginnt. Es ergibt sich dann eine Ausnutzung der Ionenenergie zur Reaktionsanregung von etwa 75 %.

In entsprechender Weise muß man die Röntgenempfindlichkeit des Chlorwasserstoffs und des Bromwasserstoffs (Zersetzungsreaktionen) annähernd im voraus berechnen können. Das muß immer möglich sein, wenn man die Ionisierungsarbeiten bei der Ionisierung durch

---

[1]) Nach MACKAY, C. A., Philos. Mag. **46** (1923) 828. Physic. Rev. **24** (1924) 319. Zit. nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1. Erg.-Bd. S. 384. [2]) BODENSTEIN, M., Z. physik. Chem. **29** (1899) 295. [3]) MACHAY, C. A., Physic. Rev. **24** (1924) 318. [4]) Vgl. GÜNTHER, P. und HOLM, K., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 407.

Röntgenstrahlen abschätzen kann und die Ionenausbeute der Reaktion aus irgendwelchen Messungen (z. B. $\alpha$-Strahlenversuchen) kennt. Schätzt man die Ionisierungsarbeiten[1]) für *HCl* auf etwa 22 eV und für *HBr* auf etwa 25 eV und die Ionenausbeuten auf 3·3[2]) bzw. 4·0[3]), so ergeben sich daraus Röntgenempfindlichkeiten von etwa 154 kcal Elektronenenergie für Chlorwasserstoff und etwa 144 kcal für Bromwasserstoff. (Erforderlich zur Zersetzung je eines Mols.) Beide Zahlen sollen für die Versuchsbedingungen gelten, für die die Ionenausbeuten bestimmt sind.

Man kann sagen, daß die chemische Wirkung der Röntgenstrahlen in gasförmigen Systemen auf folgende Weise in drei Stufen zustande kommt.

1. Ein Teil der aufgestrahlten Röntgenenergie erscheint in dem bestrahlten System als kinetische Energie sekundärer Elektronen. Dieser ist grundsätzlich maßgeblich für die chemischen Wirkungen (Glocker und Risse). Mit dieser Feststellung ist die Wellenlängenabhängigkeit der chemischen Röntgenempfindlichkeit gekennzeichnet.

2. Ein Teil der Energie der Sekundärelektronen wird zur Erzeugung von Ionenpaaren verwandt. Nur die in Form von Ionenpaaren vorhandene Energie ist weiterhin maßgeblich für die Größe des chemischen Umsatzes.

3. Ionen vermögen auf Grund ihrer elektrostatischen Kräfte während ihrer Existenz oder infolge der bei ihrer Neutralisation freiwerdenden Energie andere Moleküle chemisch anzuregen. Die „Cluster"-Theorie von Lind[4]) ist ein Versuch, den Mechanismus dieser Anregung zu veranschaulichen.

Die Ausbeute bei dem Vorgang 2 ist bei vielen Gasen von ähnlicher Größe. Die Ausbeute bei dem Vorgang 3 scheint sehr ver-

---

[1]) O. Gärtner (Ann. Physik (5) **3** (1929) 325) bestimmte 20·9 eV für Chlor und 24·7 eV für Brom. (Die von ihm selbst angegebenen Werte sind so umgerechnet auf 32·2 eV für Luft.) Entsprechend den Feststellungen bei Joddampf und Jodwasserstoff (S. 454) wird für die Abschätzung angenommen, daß auch hier den Wasserstoffverbindungen annähernd die gleiche Ionisierungsarbeit zukommt. [2]) Vandamme, L., loc. cit. [3]) Lind, S. C. und Livingstone, R., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 612. Die genannte Zahl bezieht sich auf einen Druck von 171 mm Bromwasserstoff. Sie ist stark vom Druck abhängig. [4]) Die Vorstellung einer festen Umlagerung der Gasionen mit angezogenen Molekülen wurde schon in den klassischen Arbeiten Lenards entwickelt. Von Lind wurde sie mit der chemischen Wirksamkeit und dem chemischen Umsatz in Verbindung gebracht.

schieden zu sein; sie kann, wie anscheinend im Falle des Jodwasserstoffes und auch ähnlich beim Chlorwasserstoff weit über 50 % betragen.

Der neu bestimmten Röntgenempfindlichkeit des Jodwasserstoffes gegenüber fällt es auf, daß nach GÜNTHER und TITTEL[1]) zur Abscheidung eines Grammatoms Silber aus Bromsilber in der photographischen Schicht durch Röntgenbestrahlung ein sehr viel größerer Betrag an Elektronenenergie, nämlich 1050 kcal, erforderlich ist. Der verschieden stark endotherme Charakter der primären Anregung vermag diesen Unterschied nicht zu erklären, denn nach FRANKENBURGER[2]) sind in der photographischen Schicht dazu 65 bis 69 kcal erforderlich, während beim Jodwasserstoff unter den früher eingeführten Annahmen (S. 456) über den Mechanismus der Reaktionsauslösung mit etwa 44 kcal zu rechnen ist. Unter allen bisher näher untersuchten oder auch voraus berechneten Röntgenreaktionen ist die Reaktion in der photographischen Schicht die bei weitem unempfindlichste. Daß im Gegensatz hierzu im Gebiet des sichtbaren Lichtes die absorbierte Energie gut ausgenutzt wird, ist eine Folge des Umstandes, daß die Anregung einer Reaktion durch sichtbares Licht eben ganz und gar anders zustande kommt als die Anregung durch Röntgenstrahlen. Man kann vermuten, daß die Unempfindlichkeit des Bromsilbers gegen Röntgenstrahlen mit seinem festen Aggregatzustand zusammenhängt, indem hier der möglicherweise in bezug auf die Ausbeute so günstig ablaufende „Cluster"-Mechanismus nicht ebenso wie in Gasen ablaufen kann. Zur Ausbildung näherer Vorstellungen hierüber muß aber erst neues Versuchsmaterial abgewartet werden.

### II. Die Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen.

Die Versuche sollten qualitativ das noch nicht beobachtete Auftreten dieser Reaktion, die bei Zimmertemperatur mit ultraviolettem Licht nicht anzuregen ist, bei der Röntgenbestrahlung erweisen und eine ungefähre Abschätzung der Röntgenempfindlichkeit erbringen. Ein Vergleich mit der auch hier möglichen Vorausberechnung konnte dann angestellt werden.

Weil nur eine äußerst geringe Ausbeute an Bromwasserstoff zu erwarten war, mußte auf große Strahlungsintensität Wert gelegt

[1]) GÜNTHER, P. und TITTEL, H., Z. Elektrochem. **39** (1933) 646. Der dort angegebene Wert von 1200 kcal war mit einer Ionisierungsarbeit in Luft von 36 eV berechnet. Er mußte auf 32 eV korrigiert werden. [2]) FRANKENBURGER, W., Z. physik. Chem. **105** (1923) 273.

werden, und so wurde wiederum mit der mangelhaft gefilterten Strahlung gearbeitet, die in Versuch 4 der Jodwasserstofftabelle 4 sich als verwendbar erwiesen hatte. Ihre effektive Wellenlänge wurde durch Absorption in Aluminium zu etwa 0·78 Å bestimmt. Absorptionsversuche mit Bromdampf ergaben als $\mu/\varrho$-Wert 82·3, während aus Versuchen von WINGÅRDH[1]) sich für 0·78 Å 85·1 errechnet.

Das Bestrahlungsgefäß war das gleiche wie bei den Jodwasserstoffversuchen und ebenso seine Anordnung vor der Röhre. Das Berechnungsverfahren blieb also unverändert. Um genügend hohe Bromdampfdrucke für ausreichende Absorption zu erzielen, wurde das Bestrahlungsgefäß durch einen Heizmantel auf 40° konstant geheizt. Damit ein sehr kleiner Röntgeneffekt als solcher ganz sichergestellt werden konnte, wurde auch wieder ein Vergleichsgefäß gefüllt, das während der Dauer der Bestrahlung des anderen unter Lichtschutz auf 50° gehalten wurde (bis zu 38 Stunden). Erwartungsgemäß konnte in dem Vergleichsgefäß niemals der geringste Umsatz festgestellt werden.

Das Brom wurde im Wasserstoffstrom (aus der Bombe, Palladiumsasbest, Schwefelsäure) dreimal von Zimmertemperatur auf die Temperatur der festen Kohlensäure destilliert. Der jeweilige Destillationsrückstand wurde durch Kühlung mit flüssiger Luft weiterhin praktisch dampfdrucklos gemacht. Das Bestrahlungsgefäß lag in dem Wasserstoffstrom an letzter Stelle vor dem Schwefelsäureverschluß gegen die Außenluft, und die letzte Bromdestillation erfolgte in seinen Kapillaransatz hinein. So war bei der Füllung der Wasserstoffdruck stets etwa gleich dem äußeren Luftdruck. Der genaue Betrag des Bromdruckes, der sich in dem abgeschmolzenen Gefäß nach der Fortnahme der Kühlung von dem Kapillaransatz und dem Anstellen der Heizung zusätzlich einstellte, konnte wieder erst aus der nachträglichen Analyse errechnet werden. Nach der Bestrahlung wurden zunächst wieder Brom- und Bromwasserstoff im Ansatz ausgefroren. Dann wurde durch zwei abgebrochene Kapillarspitzen wieder ein Stickstoffstrom durch das Gefäß geschickt und mit diesem nach Fortnahme der Kühlung der Inhalt des Ansatzes in Jodkaliumlösung (0·1 norm.) überführt. Dort wurde entsprechend wie bei den Jodwasserstoffversuchen titriert.

Tabelle 5. $t = 40°$.

| Vers. Nr. | Brom angew. in Millimol | Druck in Millimetern $Hg$ bei 40° | | Belichtungsdauer in Std. | Röntgeneffekt in mgAtom $Br$ | $r$-Einheiten absorbiert | cal absorbiert | kcal je Mol $HBr$ gebildet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Br_2$ | $H_2$ | | | | | |
| 1 | 1·40 | 78·7 | 805 | 25 | $0{\cdot}21 \cdot 10^{-2}$ | 336870 | 0·6035 | 287 |
| 2 | 5·04 | 283·4 | 806 | 38 | $0{\cdot}74 \cdot 10^{-2}$ | 930590 | 1·667 | 225 |

[1]) WINGÅRD, K. A., Z. Physik 8 (1922) 363. Die Umrechnung aus dem WINGARDTschen Originalwert (67·22 bei 0·708 Å) erfolgte unter Annahme einer Proportionalität mit der 2·9. Potenz der Wellenlänge. Die Werte sind absolut so hoch wegen der Nähe der Absorptionskante 0·92 Å.

Die Versuchsergebnisse sind ohne Einzelangaben über den Gang der Berechnung in Tabelle 5 verzeichnet. Die Veränderlichkeit der Röntgenempfindlichkeit mit dem Bromdruck ist zweifellos reell. Sie stimmt qualitativ gut mit der Abhängigkeit der $\alpha$-Strahlenempfindlichkeit gegen Veränderungen des Bromdruckes überein, die von LIND und LIVINGSTONE[1]) näher untersucht worden ist. Berechnet man für Versuch 1 unter Annahme einer Ionisierungsspannung von 25 eV für Bromdampf die Ionenausbeute, so ergibt sich 2·01 je Ionenpaar. LIND und LIVINGSTONE berechnen für allerdings einigermaßen verschiedene Drucke[2]) (63·6 mm $Br_2$ und 502 mm $H_2$) aus ihrer Interpolationsformel eine Ionenausbeute von 2·02 (gefunden 1·76). Diese Übereinstimmung ist vollauf befriedigend. Man hätte umgekehrt die Versuche von LIND und LIVINGSTONE als Grundlage einer Vorausberechnung der Röntgenempfindlichkeit der Bromwasserstoffbildung benutzen können und hätte diese Voraussage dann bestätigt gefunden. Der Versuch 2 der Tabelle 6 kann mangels eines genügend naheliegenden Versuches von LIND und LIVINGSTONE nicht ebenso verglichen werden; qualitativ ist auch hier Übereinstimmung vorhanden.

Bemerkenswert ist, daß die Bromwasserstoffbildung mit Röntgenstrahlen schwerer anzuregen ist als der Jodwasserstoffzerfall, obgleich die Wärmetönung der ersteren Reaktion positiv und die der zweiten negativ ist (bezogen auf Joddampf und Wasserstoff). Richtig sind eben nicht die Wärmetönungen der Reaktionen, sondern die stets negativen Energieaufnahmen bei der primären Aktivierung in Vergleich zu stellen. Diese ist allerdings bei der Bromwasserstoffbildung sehr wahrscheinlich etwas größer als 44 kcal[3]). Aber der entscheidende Unterschied liegt in der sehr verschiedenartigen und durchaus spezifischen Ausnützung der Ionenenergie zur chemischen Anregung durch den Clustermechanismus.

---

[1]) LIND, S. C. und LIVINGSTONE, R., J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 612. [2]) Die Druckangaben der Autoren für 25° wurden für 40° umgerechnet. Ein Temperaturkoeffizient für die Ionenausbeute wurde nicht angenommen. [3]) Es ist nicht möglich, einen bestimmten Zahlenwert dafür anzusetzen, da man nicht von vornherein weiß, ob die Reaktion bei der Anregung durch Ionen ebenso verläuft wie in der Wärme, nämlich über freie, mit 17 kcal zusätzlich aktivierte Bromatome. Daß der Reaktionsverlauf nicht ganz einfach ist, geht schon aus der Druckabhängigkeit der Ionenausbeute hervor (vgl. LIND und LIVINGSTONE, loc. cit.).

Die vorstehende Arbeit entstand in den Jahren 1934 bis 1936 auf Anregung und unter unermüdlicher Förderung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. Paul Günther. Es sei mir gestattet, ihm an dieser Stelle meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen. In gleicher Weise danke ich dem Direktor des genannten Instituts, Herrn Prof. Dr. Max Bodenstein. Durch sein besonderes Entgegenkommen wurde die Durchführung dieser Arbeit überhaupt ermöglicht und durch wertvolle Ratschläge gefördert.

## Lebenslauf.

Ich, Hans Leichter, evang. Bekenntnisses, bin am 18. Mai 1907 als Sohn des Kaufmanns Wilhelm Leichter zu Berlin geboren.

Nach Absolvierung verschiedener höherer Lehranstalten erhielt ich im Herbst des Jahres 1927 nach dreijährigem Besuch der Oberstufe der Friedrichs-Werderschen Oberrealschule zu Berlin das Reifezeugnis. Im Wintersemester desselben Jahres erfolgte meine Immatrikulation an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin. Ich widmete mich dem Studium der Naturwissenschaften mit dem Hauptfach Chemie und den Nebenfächern physikalische Chemie, Physik und Technologie. Ich habe bis zum Sommersemester 1932 an der hiesigen Universität studiert. Die Ablegung der Verbandsexamina erfolgte bei den Herren Geh. Rat Marckwald, Hofrat Schlenk und Prof. Bodenstein.

Im Sommer 1932 erfolgte meine Exmatrikulation. Im Herbst desselben Jahres begann ich mit der Durchführung zweier literarisch-wissenschaftlicher Arbeiten für die Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung. Nach Beendigung dieser Tätigkeit begann ich im Sommer 1933 mit der Anfertigung einer Doktorarbeit am Physikalisch-chemischen Institut der hiesigen Universität.

Seit dem 1. Oktober bin ich als Physikochemiker in der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft beschäftigt. Ich habe parallel mit dieser Tätigkeit die vorstehende Dissertationsarbeit zur Durchführung gebracht.

Für die bereitwillige Vermittlung von Bildung und Wissen entbiete ich in dieser Stunde allen meinen hochverehrten akademischen Lehrern meinen ergebensten Dank.